

TU Clausthal
Institut für Metallurgie

Pluschkell, W.

**Über die Geschwindigkeit der Entkohlungsreaktion
in Konverterprozessen**

Metallurgisches Kolloquium
am Institut für Metallurgie

TU Clausthal

17.02.2006

I

Vorbemerkungen

- Die heutigen Fortschritte der Metallurgie (wissenschaftlichen Metallurgie) beruhen auf
 - Messinformationen, Datensichtung, Datenkompression
 - Prozeßmodellen, die obige Informationen benötigen und nutzen.

Hier soll ein möglichst einfaches, aber eindeutiges Modell vorgestellt werden: Umsatz der Entkohlungsreaktion unter gleichgewichtsnahen Reaktionsbedingungen.

- Die Darstellung der Grundlagen soll dazu dienen, die gegenwärtige Konverterprozesstechnik einer kritischen Einschätzung und Bewertung zu unterziehen. Diese Diskussion erscheint bedeutsam, weil im UHP-Elektrolichtbogenofen unter Einbeziehung der Injektion fossiler Brennstoffe thermische Leistungen bis zu 1,2 MW/t Stahl erreicht werden gegenüber rd. 0,8 MW/t Stahl im konventionellen LD-Prozeß.
- Das Thema hat eine lange Entwicklungsgeschichte, die teilweise eng mit dem vormaligen Institut für Eisenhüttenkunde und Gießereitechnik der Bergakademie Clausthal verbunden ist. Die einschlägigen Arbeiten sollen hier argumentativ einbezogen werden.

II

Modell der Gleichgewichtsentkohlung

- Im Mittelpunkt der Konverterprozesse steht die Entkohlung der RE-Schmelze. Bild 1 zeigt die Systematik der Verfahren unter dem Gesichtspunkt der Zufuhr des Frischgasstroms in einem Orientierungsdreieck Top O₂ / Bottom O₂ / Inertgase & KWS. Hingewiesen sei auf die Position des Bessemer- und Thomas-Prozesses in dieser Darstellung.
- Es stellt sich die Frage: Steht das Konverterabgas in gleichgewichtsnaher Beziehung zum momentanen [C]-Gehalt und zur momentanen Temperatur der Konverterschmelze? Gilt das evtl. auch für das innere Gleichgewicht $[C] \times [O]$?
- Als Modellreaktor dient der OBM-Konverter: Frischgas und Abgas sind durch die Metallschmelze getrennt; d.h. Gas-Kurzschlußströmung ist nicht möglich. Nach Bild 2 wird die Abgaszusammensetzung berechnet unter der Voraussetzung, daß thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Abgas und Metallschmelze besteht hinsichtlich momentaner Temperatur und momentanem [C]-Gehalt. Vorsorglicher Hinweis: Die RE-Schmelze soll nur Kohlenstoff als Begleitelement enthalten, dagegen keine weiteren Elemente wie [Si], [P], [Mn], usw. Das Ergebnis der Thermodynamik ist die implicite, quadratische Gleichung

$$\text{Vol.-% CO}_2 = K_3 \cdot P_{\text{ges}} \cdot \frac{\left(1 - \frac{\text{Vol.-% CO}_2}{100}\right)^2}{[\text{C}]} \cdot 100$$

Die Konstante K_3 ist bei 1600°C gleich $1,77 \cdot 10^{-3}$, sie ist wenig temperaturabhängig. Für das innere Gleichgewicht erhält man laut Thermodynamik in Bild 3 schließlich die vereinfachte Vacher-Hamilton-Beziehung

$$[\text{C}] \times [\text{O}] \cong 2,0 \times 10^{-3} \cdot p_{\text{CO}}$$

- Bild 4 zeigt die Darstellung der Rechenergebnisse unter Beschränkung auf [C]-Gehalte unter 0,20 %. Im unteren Teilbild auch Bereiche industrieller Meßergebnisse. Oberes Teilbild: mit steigendem Gesamtdruck steigen die CO_2 -Gehalte im Abgas an; die Grenze ist gegeben bei rd. 20 % CO_2 mit der Bildung der Nachbarphase FeO. Weitere Ergebnisse von Messungen an LD-AC- und OBM-Anlagen sind in Bild 5 dargestellt.

Ergebnis:

Beim OBM-Verfahren nahezu perfekter Fit zwischen Thermodynamik und industriellem Prozeß.

Beim LD-Verfahren höherer Oxidationszustand von Abgas und Konverterschmelze infolge O_2 -Bypass-Strömung.

Schluß:

Das Konverterabgas steht in Zusammensetzung und Temperatur in gleichgewichtsnaher Beziehung zum momentanen [C]-Gehalt und der Temperatur der Konverterschmelze. Analoges gilt für das innere Gleichgewicht.

Bei konstantem Sauerstoffangebotsstrom gilt folglich nullte Ordnung für die Entkohlungsreaktion, das heißt, die [C]-Abbrandkurve muß einen linearen Verlauf in Abhängigkeit von der Zeit aufweisen. Bild 6 zeigt einen beispielhaften Beleg für einen 300 t LD-Konverter. Die Entkohlungsgeschwindigkeit beträgt in diesem Fall rd. $0,28 \text{ \% C min}^{-1}$. Die industrielle Erfahrung zeigt, mit Variation von \dot{V}_{O_2} ändert sich dC/dt entsprechend.

III.

Forschungsergebnisse am Institut für Eisenhüttenkunde und Gießereiwesen der Bergakademie Clausthal

- Die Ergebnisse der Promotionsarbeit Breuer (1968) gehen aus Bild 7 hervor. Die Versuche wurden im 5 kg Induktionsofen mit Eisen-/Kohlenstoffschmelzen durchgeführt. Variation des Sauerstoffangebotsstroms bis in industriell üblichen Bereich ($2,5 \text{ m}^3_{\text{STP}} \text{ O}_2/\text{t min} \rightarrow 750 \text{ l}_{\text{STP}} \text{ O}_2/5 \text{ kg} \cdot \text{h}$). Langgestrecktes Plateau konstanter Kohlenstoffabbrandgeschwindigkeit mit Anlauf und unkontrolliertem Auslauf (verbunden mit Siedeverzügen und Auswurf). Aus den streuenden Ergebnissen kann der Zusammenhang

$$dC/dt \propto \dot{V}_{\text{O}_2}$$

vermutet werden.

- Die Auswertung von Literaturdaten durch Koch u.a. in Bild 8 bestätigt die Vermutung über rd. 4 Zehnerpotenzen (Bypass-Strömung bei Schwebeschmelzversuchen). Typische industrielle Betriebsergebnisse im unteren Drittel der Darstellung.

Schluß: Der Umsatz von Kohlenstoff mit Sauerstoff ist durch hohe Reaktionsgeschwindigkeit gekennzeichnet, deren Begrenzung durch eine evtl. ins Spiel kommende Phasengrenzreaktion bisher nicht sichtbar geworden ist.

Eine Begrenzung des O₂-Angebotsstroms kann gegeben sein durch

- unzureichende O₂-Versorgung
- zu kleine Dimensionierung von Abgas-Kessel und Abgasentstaubung
- nicht abgeschlossenes Schrottschmelzen (grobstückiger Schrott, kohlenstoffarm) in regulärer Blaszeit
- Flutung des Konverters unter Schlacke-Auswurf (s. Abschnitt VI).

IV

Energetik der Reaktionen

- Tafel 1 gibt ΔH - und ΔV -Werte für zwei exotherme (mit O₂) und zwei endotherme (mit CO₂ und mit H₂O) Reaktionen wieder. Die im Mittelpunkt des Interesses stehende Reaktion



ist in Zeile 1 von Tafel 1 aufgeführt. Es handelt sich um eine stark exotherme Reaktion mit ausgeprägter Volumenvermehrung. Es ist zu vermuten, daß die hohe Reaktionsgeschwindigkeit auf die kombinierten Effekte

- Grenzflächenvergrößerung der Blasen durch Wachstum * (Vermehrung der Molzahl, Druckentlastung)
- Selbstbeschleunigung durch steigende Temperaturen

zurückzuführen ist.

- Die vorgestellte Energetik liefert ein Ordnungsprinzip für die Konverterprozesse: Überragende Stellung des LD-/OBM-Verfahrens gegenüber Bessemer-/Thomas-Prozeß ist in Bild 9 evident.

Weiterhin:

- O₂/CO₂-Thomas-Konverter (Mayer, Knüppel, Därmann 1952): Kein Schrott-Einsatz; niedrige [N]-Gehalte; Problem: Verfügbarkeit von CO₂.
- O₂/H₂O-Thomas-Konverter (Neuhaus, Kosmider, Hardt 1961): Kein Schrott; niedrige [N]- und [O]-Gehalte;
 - \dot{V}_{O_2} bis maximal 8 m³_{STP} /t min; Rauchentwicklung minimal (wegen H₂ im Abgas?).

V

Mußmaßnahmen über den Ablauf der Entkohlungsreaktion beim Frischen mit Sauerstoff

- Die Residence-time von Gasblasen in heterogenen Auftriebsfreistrahlen liegen bei Aufstiegshöhe von 1 bis 1,5 m um rd. 1 Sekunde. Damit ist der Zeitmaßstab für die Grafiken in Bild 10 vorgegeben. Für den Umsatz von Sauerstoff in den Gasblasen ergeben sich zwei limitierende Schemata spekulativer Art:
 - a) Nahezu isothermer Reaktionsablauf unter zwischenzeitlicher CO₂-Bildung
 - b) Reaktion mit adiabater Gasaufheizung in den Blasen bis auf rd. 3000°C unter praktisch vollständiger Dissoziation von CO₂. D.h. die Oxidation von [C] führt unmittelbar zu dem Reaktionsprodukt CO.
- Übersichtsrechnungen zur Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten Blase/Schmelze ergeben mit den Daten
 - $\Delta H = -9,3 \text{ [MJ/kgC]}$; $\Delta mC = 37 \text{ kg/t Stahl}$;
 - $t_{\text{Blas}} = 18 \text{ [min]}$; $\Delta T = +10^\circ \text{ C}$ (als mit T-Messungen im Abgas kompatibel)
 - unter Verwendung von $F \cong 25 \text{ [m}^2/\text{t Stahl]}$ aus der Dissertation Kempken nach

$$\alpha = \frac{\dot{Q}}{F} \frac{1}{\Delta T}$$

den Wert $\alpha \cong 1300 \text{ [W m}^{-2} \text{ K}^{-1}]$ als effektiven Wärmeübergangskoeffizienten (d.h. einschließlich Temperatur-Strahlung).

Schluß: Modell a) ist wahrscheinlicher als Modell b).

Verifizierung: Steigt der CO₂-Gehalt bei abgesenkter Schmelzenhöhe?
Auch Detailuntersuchungen bei endothermer Reaktionsführung von größtem Interesse.

VI

Weitere Aspekte der Konverter-Prozeßtechnik

- Energetik der Prozesse, Rauchbildung etc. siehe unter IV.
- Neuer Aspekt: Flutung des LD-Konverters. Auswertung von Kreyger zahlreicher LD-Konverter-Prozeßdaten führte zu den Ergebnissen von Bild 11. Die Flutungsbedingung

$$\emptyset \text{ [m}^3_{\text{STP O}_2 \text{ s}^{-1}]} \leq 1/10 (V_K - V_{\text{St}} - V_{\text{Schl}})$$

muß bei der Auslegung von Konverteranlagen berücksichtigt werden. Neue Untersuchungen von Liu (2004) unter Berücksichtigung der Einflußgröße spezifische Schlackenmenge sind in Bild 12 zusammengefaßt. Die angegebenen Gleichungen sind das Ergebnis eigener Nachrechnungen und Auswertungen.

Folgerung: Der LD-Konverter kann bei sinkenden Schlackenmengen mit steigenden O₂-Angebotsströmen beaufschlagt werden (heute übliche Prozeßtechnik in Japan).

VII

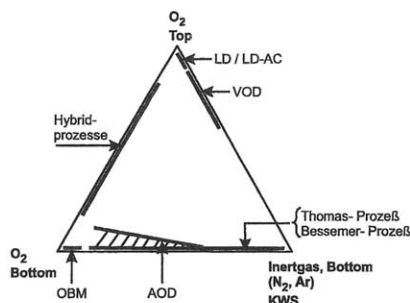
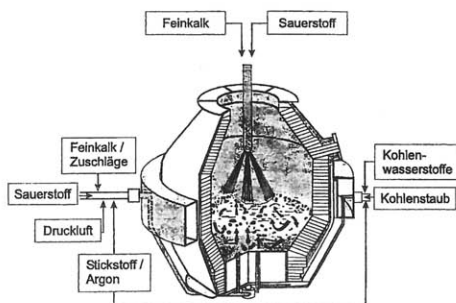
Folgerungen für eine erhöhte Produktivität von Konverteranlagen

- LD-Prozeßtechnik hat Grenzen durch die Flutungsbedingung. OBM-Prozeß lässt nach Bild 13 doppelt so hohen O₂-Angebotsstrom zu, die Blasdauer sinkt dann auf die Hälfte.
Mögliche Erklärungen für den Effekt:
 - Geringer oxidierte Schlacke → geringere Neigung zur Schaumbildung
 - Spülflecke (abgasseitig) bei OBM „kalt“ bei LD extrem „heiß“ (Brennfleck) → unterschiedliche Schlacken
 - bei OBM gleichmäßigere Verteilung des Abgasstroms über den Konverterquerschnitt.
- Beim OBM-Prozeß schnelles Aufschmelzen von Schrott durch extrem hohe Strömungsgeschwindigkeit und geringe Vermischungszeit.
- Der Einsatz von bunkerfähigem DRI anstelle von stückigem Schrott (Zugabe über Schrott-Mulden) reduziert die Konverternebenzeiten.
- Damit ergeben sich Konverterschmelzen-Folgezeiten beim OBM-Prozeß unter 30 Minuten. Damit wäre der Anschluß an den UHP-Elektrolichtbogenofen-Prozeß wieder erreicht.

VIII

Zusätzliche Aspekte der Mikrokinetik

- Informationen über die Größe der effektiven Grenzfläche Metallschmelze/ Gasblasen.
- Transport von Kohlenstoff durch die Diffusionsgrenzschicht an aufsteigenden Blasen; Umsatzreserven in der Größenordnung 100; welche Bedeutung hat die Änderung des Umsatz-Regimes bei rd. 0,5 % [C]?
- Schneller Transport in der Gasphase.
- Was ist über potentielle oder tatsächliche Phasengrenzreaktionen bekannt?



Prozeß-Bezeichnungen

LD : Linz - Donawitz
(BOF; Basic Oxygen Furnace)

LD - AC : Linz - Donawitz / Arbed
Centre National

OBM : Oxygen (Bottom) Blow Maxhütte
(auch: Q-BOP)

AOD : Argon Oxygen Decarburisation

VOD : Vacuum Oxygen
Decarburisation

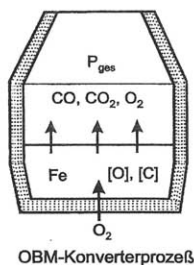
Konverterverfahren zur Stahlerzeugung

Stahlerzeugung

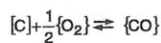
2004

IMET, TU Clausthal
Pluschke, W.

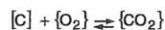
Bild 1



OBM-Konverterprozeß



$$p_{CO} = K_1 \cdot a_C \cdot p_{O_2}^{1/2} \quad (1)$$



$$p_{CO_2} = K_2 \cdot a_C \cdot p_{O_2} \quad (2)$$

$$P_{ges} = p_{CO} + p_{CO_2} + p_{O_2} \\ = (K_1 \cdot p_{O_2}^{1/2} + K_2 \cdot p_{O_2}) \cdot a_C + p_{O_2}$$

Für 1600 °C gilt

$$\left. \begin{array}{l} K_1 = 1,29 \cdot 10^6 \\ K_2 = 2,94 \cdot 10^9 \end{array} \right\} \text{Bezugszustände:} \\ 1 \text{ atm ; Gew.-% [I]}$$

$$p_{CO}, p_{CO_2} \gg p_{O_2}$$

$$P_{ges} = p_{CO} + p_{CO_2}$$

$$[C] > 0,001$$

(1)+(2) führen zu

$$\frac{p_{CO}^2}{K_1^2 \cdot a_C^2} = \frac{p_{CO_2}}{K_2 \cdot a_C}$$

$$p_{CO_2} = \frac{K_2}{K_1^2} \cdot \frac{p_{CO}^2}{[C]} = K_3 \cdot \frac{(P_{ges} - p_{CO_2})^2}{[C]} \quad \text{mit } a_C = [C]$$

$$\frac{p_{CO_2}}{P_{ges}} \cdot 100 = \text{Vol.-%CO}_2 = K_3 \cdot \frac{(P_{ges} - p_{CO_2})^2}{P_{ges} \cdot [C]} \cdot 100$$

$$= K_3 \cdot P_{ges} \cdot \frac{\left(1 - \frac{\text{Vol.-%CO}_2}{100}\right)^2}{[C]} \cdot 100$$

$$\text{mit } K_3 = 1,77 \cdot 10^{-3}$$

Oxidation von gelöstem Kohlenstoff mit Sauerstoff
Gleichgewichte [C] / Abgas
Oxidation of Dissolved Carbon with Oxygen
Equilibria [C] / Exhaust Gas

Bild 2

Stahlerzeugung

2005

IMET, TU Clausthal
Pluschke, W.

$$[C] + [O] \rightleftharpoons \{CO\}$$

$$p_{CO} = K_4 \cdot a_C \cdot a_O$$

$$[C] + 2[O] \rightleftharpoons \{CO_2\}$$

$$p_{CO_2} = K_5 \cdot a_C \cdot a_O^2$$

$$p_{ges} = p_{CO} + p_{CO_2} = K_4 \cdot a_C \cdot a_O + K_5 \cdot a_C \cdot a_O^2$$

$$= (K_4 + K_5 \cdot a_O) \cdot a_C \cdot a_O$$

$$a_C \cdot a_O = \frac{p_{ges}}{K_4 \left(1 + \frac{K_5}{K_4} \cdot a_O \right)}$$

Für 1600°C gilt

$$\left. \begin{array}{l} K_4 = 499 \\ K_5 = 444 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Bezugszustände:} \\ 1 \text{ atm} \\ \text{Gew.-%[O]} \end{array}$$

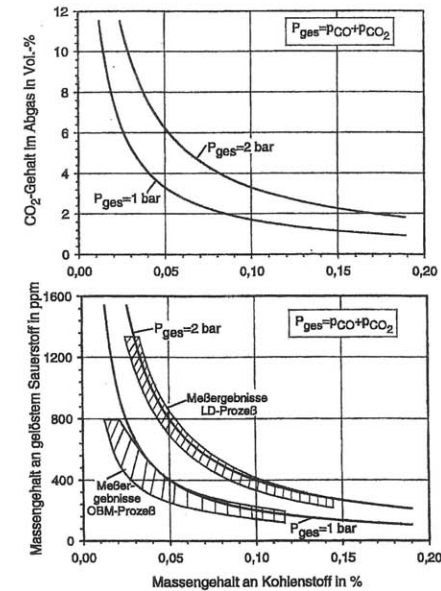
$$[C] \cdot [O] = \frac{p_{ges}}{499(1 + 0.89[O])}$$

Wenn $0.89 \cdot [O] \ll 1$, folgt $p_{ges} \approx p_{CO}$

$$[C] \cdot [O] \approx 2,00 \cdot 10^{-3} \cdot p_{CO}$$

Vacher-Hamilton Beziehung

Löslichkeitsprodukt $[C] \cdot [O]$ in Stahlschmelzen
Solubility Product $[C] \cdot [O]$ in Liquid Steel



Gleichgewichte zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoff-
Gehalt der Stahlschmelze und dem CO / CO₂ – Abgas

$[C] / [O] / CO / CO_2$ – Equilibria in
Liquid Steel and Exhaust Gas

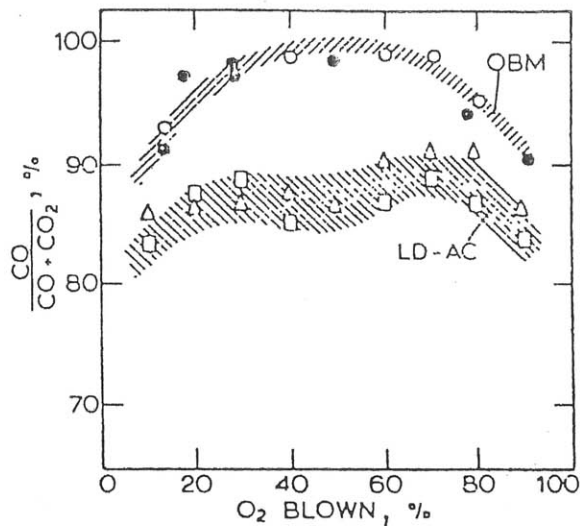


Bild 5

Entwicklung des CO- Gehaltes im Abgas
(Aufblas- und Durchblas- Prozeß bei hohem [P]- Gehalt im Roheisen)

Evolution of the CO Content in the Off- Gas
(Top and Bottom Blowing Processes with High [P] Hot Metal)

(Nilles, P. ; Dauby, P.; Claes, J.: CRM- Report 197 (1978), p. 60/ 72)

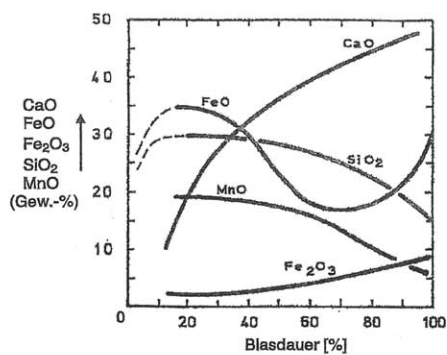
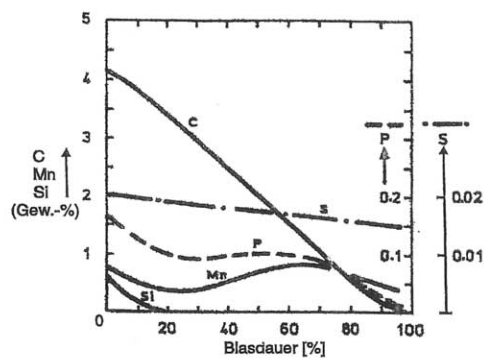


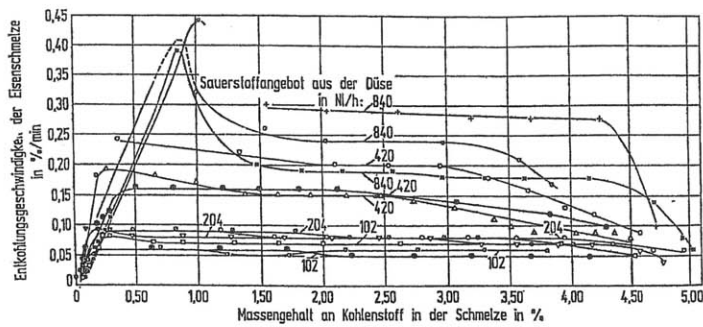
Bild 6



Abbrandkurven der Roheisen- Begleitelemente
und zugehörige Schlackenzusammensetzung

Oxidation Curves of Hot Metal Elements
and Pertinent Slag Composition

(Hoorn, A.J. van; Konynenburg, J.T. van; Kreyger, P.J.:
McMaster Symp.1976, Hamilton, Canada)



Entkohlungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt der Schmelzen
(Breuer, G.; Trömel, G.; Engell, H.-J.: Arch. Eisenhüttenwes. 39 (1968) Nr. 8, S. 553/ 557)

Bild 7

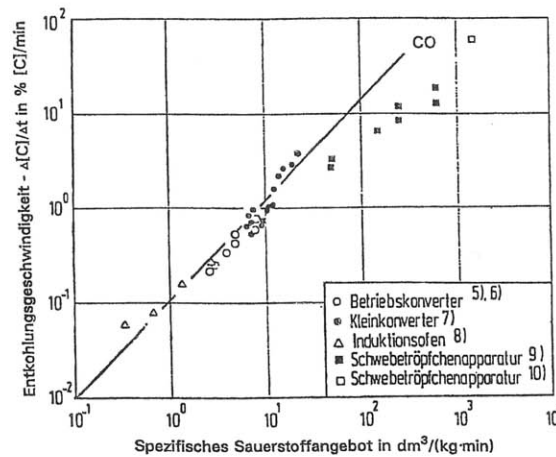
Decarburization Rate as Function of the Carbon Content in the Liquid Metal

Stahlerzeugung

2006

IMET, TU Clausthal
Pluschke, W.

Technische Reaktionsführung:
 $\approx 800 \text{ m}^3 \text{ O}_2 \text{ (STP)/min}$ bei 200t
 $\approx 4 \text{ m}^3 \text{ O}_2 \text{ (STP) t}^{-1} \text{ min}^{-1}$
 $\approx 4 \text{ l O}_2 \text{ (STP) kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$



Entkohlungsgeschwindigkeit und spezifisches Sauerstoffangebot im Bereich des linearen Abfalls für Betriebskonverter, Kleinkonverter, Induktionsofen- und Schwebetröpfchenversuche

(Koch, K.; Fix, W.; Valentin, P.: Arch. Eisenhüttenwes. 49 (1978) Nr.5, S. 231/ 235)

Decarburization Rate as Function of the Specific Oxygen Flow Rate

Bild 8

Stahlerzeugung

2006

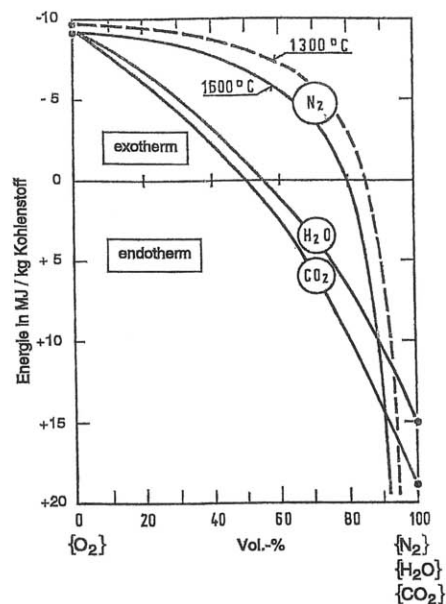
IMET, TU Clausthal
Pluschke, W.

Reaktion	$\Delta H^*)$ [MJ/kg C]	ΔV [m ³ _{STP} /kg C]
$[C] + 1/2 \{O_2\} \rightarrow \{CO\}$	- 9,30	+ 0,93
$[C] + \{O_2\} \rightarrow \{CO_2\}$	- 30,22	± 0
$[C] + \{CO_2\} \rightarrow 2\{CO\}$	+ 18,43	+ 1,87
$[C] + \{CO\} \rightarrow \{CO\} + \{H_2\}$	+ 15,20	+ 1,87

Tafel 1

*) Aufheizen des Reaktionsmittels auf 1600 °C einbezogen

Exotherme und endotherme Oxidationsreaktionen beim Frischen von gelöstem Kohlenstoff
Exothermic and endothermic Reactions during Oxidation of Dissolved Carbon



Wärmeeffekte beim Frischen mit Sauerstoff, Wasserdampf
und Kohlendioxid
Bezug : 1 kg Kohlenstoff oxidiert zu CO bei 1600 °C

Evolution and Absorption of Energy
during Converter Refining with Oxygen, Water Vapour,
and Carbondioxide
Reference : 1 kg carbon oxidised to CO at 1600 °C

Bild 9

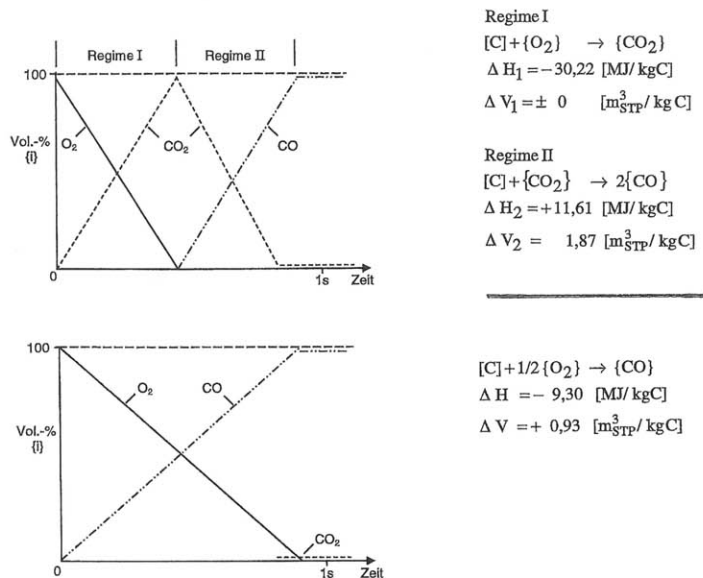


Bild 10

Exotherme Oxidation von gelöstem Kohlenstoff mit Sauerstoff

$$V_K \geq V_{St} + V_{Schl} + V_g$$

$$V_g = \Phi \cdot \tau$$

Φ (m³ O₂ s⁻¹ (STP))

O₂ - Beaufschlagungsstrom

τ (s) Verweildauer des Gases gemessen für O₂ (STP)

$$V_K - V_{St} - V_{Schl} \geq \Phi \cdot \tau$$

$V' \Rightarrow$ "verfügbares" Konvertervolumen

$$V' \geq \Phi \cdot \tau$$

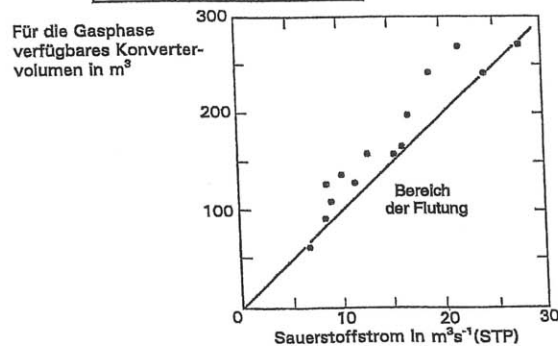
$$\tau \sim 10 \text{ sec für "Kaltgas"}$$

$$\tau \sim 1,2 \text{ sec für Heißgas und } P_{ges} = 1,5 \text{ bar}$$

$$\Phi \leq \frac{1}{10} \cdot (V_K - V_{St} - V_{Schl})$$

Flutungsbedingung

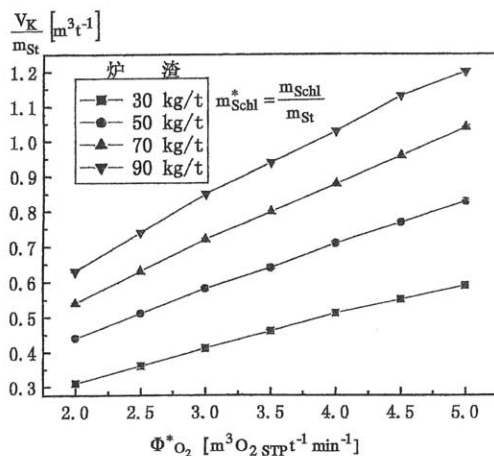
Bild 11



Flutung des LD-Konverters

LD-Converter Overflow

(P.J. Kreyger: Stahl u. Eisen 96 (1976) Nr.20, S.957/960)



$$V^* = 0,14 (1 + 2,38 \cdot 10^{-3} m_{Schl}^*) + 2,58 \cdot 10^{-3} m_{Schl}^* \cdot \Phi_{O_2}^*$$

$$\tau = 1 + 140 m_{Schl}^*$$

$$V^* = \frac{V_K}{m_{St}} \left[\frac{m^3 t^{-1}}{m_{St}} \right] \quad \Phi_{O_2}^* = \frac{\dot{V}_{O_2}}{m_{St}} = \left[\frac{m^3 STP t^{-1} min^{-1}}{m_{St}} \right]$$

$$m_{Schl}^* = \frac{m_{Schl}}{m_{St}} \left[\frac{kg t^{-1}}{m_{St}} \right] \quad \tau [s]$$

(Liu, L.: 1st Chin.-Ger.Sem., Beijing Okt. 2004, S.92/99)

Bild 12

Flutung des LD- Konverters als Funktion des spez. O₂- Angebotsstroms und der spez. Schlackenmenge

LD- Converter Overflow as Function of the Spec. O₂- Intake and the Spec. Slag Amount

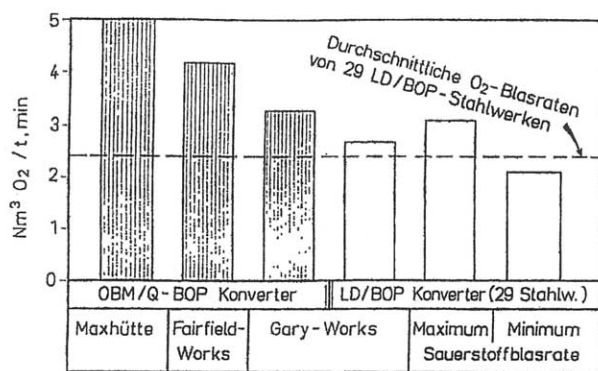


Bild 13

Typische Sauerstoffblasraten von LD- und OBM- Konvertern
Typical Oxygen Flow Supplied to LD- and OBM Converters
(nach K. Brotzmann)